

溶解动力学和结晶动力学研究的参数优化

李 勇 夏树屏 李青凤 高世扬

(中国科学院青海盐湖研究所, 西宁 810008)

摘要 溶解动力学和结晶动力学研究的参数优化对研究物质的溶解、结晶转化机理和热力学行为具有重要的意义。我们将 Runge-Kutta 法与单纯形优化法相结合, 针对几种适合于该法求解的微分动力学方程进行了讨论, 从而为动力学研究中机理模型参数的优化提供了一种行之有效的方法。

关键词 Runge-Kutta 法 单纯形优化法 动力学方程 参数估算

分类号 O 795

溶解动力学和结晶动力学研究物质的溶解、结晶机理模型在大多数情况下为带有多参数的一阶常微分方程。因此我们在进行动力学模型的多参数优化时, 必须先求解微分方程而后才能对多参数进行寻优。现代计算方法与计算机的结合为我们解决上述问题提供了有利条件。下面我们要讨论的就是如何将常微分方程的 Runge-Kutta 解法和 n 维极值的单纯形优化法用于溶解、结晶动力学的研究。通过它们来进行多参数拟合, 求出相应的动力学方程, 进而研究物质的溶解、结晶转化机理和热力学行为。

计算方法

1 Runge-Kutta 法^[1-4]

Runge-Kutta 公式在常微分方程数值解法中被广泛使用, 该法求解范围大, 且精度高。方法如下, 设一阶微分方程组为

$$\begin{cases} y_1' = f_1(t, y_1, y_2, \dots, y_m), y_1(t_0) = y_{10} \\ y_2' = f_2(t, y_1, y_2, \dots, y_m), y_2(t_0) = y_{20} \\ \dots\dots\dots \\ y_m' = f_m(t, y_1, y_2, \dots, y_m), y_m(t_0) = y_{m0} \end{cases}$$

由 t_i 积分一步到 $t_{i+1} = t_i + h$ 的四阶 Runge-Kutta 方法的计算公式为:

$$K_{1i} = f_i(t_i, y_{1i}, y_{2i}, \dots, y_{mi}), i = 1, 2, \dots, m$$

$$K_{2i} = f_i(t_i + \frac{h}{2}, y_{1i} + \frac{h}{2}K_{11}, \dots, y_{mi} + \frac{h}{2}K_{1m}), i = 1, 2, \dots, m$$

$$K_{3i} = f_i(t_i + \frac{h}{2}, y_{1i} + \frac{h}{2}K_{21}, \dots, y_{mi} + \frac{h}{2}K_{2m}), i = 1, 2, \dots, m$$

$$K_{4i} = f_i(t_j + h, y_{1j} + hK_{31}, \dots, y_{mj} + hK_{3m}), i = 1, 2, \dots, m$$

$$y_{i,j+1} = y_{ij} + \frac{h}{6} (K_{1i} + 2K_{2i} + 2K_{3i} + K_{4i}), i = 1, 2, \dots, m$$

其中间值 $K_{1i}, K_{2i}, K_{3i}, K_{4i}$ 是相互关联的必须按顺序计算。该方法不仅编程容易,而且具有良好的稳定性。计算中步长的选择是至关重要的,步长越小,精度越高,但所需计算时间也就越长。怎样能既使步长选择小到足以给出精确的解答,又能省时,这就要求我们在不同的方程求解时应根据其每步的截断误差进行定量估算。

2 单纯形优化法^[8]

根据参数初值,我们用 Runge-Kutta 法求解动力学模型的微分方程,进行数据拟合后,再用单纯形优化法求解无约束条件下的 n 维极值,对参数进行优化,方法如下:

设具有 n 个变量的目标函数为: $J = f(x_1, x_2, \dots, x_n)$

求目标函数的极小值点的迭代过程如下:

(1) 在 n 维变量空间中确定一个由 $n+1$ 个顶点构成的初始单纯形

$$X_{(i)} = (x_{1i}, x_{2i}, \dots, x_{ni}), i = 1, 2, \dots, n+1$$

并计算函数值: $f_{(i)} = f(X_{(i)}), i = 1, 2, \dots, n+1$

(2) 确定

$$f_{(R)} = f(X_{(R)}) = \max_{1 \leq i \leq n+1} f(i) \quad (\text{最坏点})$$

$$f_{(G)} = f(X_{(G)}) = \max_{\substack{1 \leq i \leq n+1 \\ i \neq R}} f(i) \quad (\text{次坏点})$$

$$f_{(L)} = f(X_{(L)}) = \min_{1 \leq i \leq n+1} f(i) \quad (\text{最好点})$$

(3) 求出最坏点 $X_{(R)}$ 的对称点

$$X_T = 2X_F - X_{(R)}$$

其中

$$X_F = \frac{1}{n} \sum_{\substack{i=1 \\ i \neq R}}^{n+1} X_{(i)}$$

(4) 确定新的顶点替代原顶点构成新的单纯形。依次按照以下原则进行替代:

若 $f(X_T) < f_{(L)}$, 则需由下式将 X_T 扩大为 X_E

$$X_E = (1 + \mu)X_T - \mu X_F$$

其中 μ 为扩张系数,一般取 $1.2 < \mu < 2.0$,在此情况下,如果 $f(X_E) < f_{(L)}$ 则 $X_E \Rightarrow X_{(R)}, f(X_E) \Rightarrow f_{(R)}$; 否则 $X_T \Rightarrow X_{(R)}, f(X_T) \Rightarrow f_{(R)}$ 。

若 $f(X_T) \leq f_{(G)}$, 则 $X_T \Rightarrow X_{(R)}, f(X_T) \Rightarrow f_{(R)}$ 。

若 $f(X_T) > f_{(G)}$, 如果 $f(X_T) \leq f_{(R)}$, 则 $X_T \Rightarrow X_{(R)}, f(X_T) \Rightarrow f_{(R)}$ 。

然后由下式将 X_T 缩小为 X_E

$$X_E = \lambda X_T + (1 - \lambda)X_F$$

其中 λ 称为收缩系数,一般取 $0.0 < \lambda < 1.0$,在此情况下,如果 $f(X_E) > f_{(R)}$, 则新的单纯形的 $n+1$ 个顶点为

$$X_{(i)} = \frac{1}{2} (X_{(i)} + X_{(L)}), i = 1, 2, \dots, n+1$$

且 $f(i) = f(X_{(i)}), i = 1, 2, \dots, n+1$

否则 $X_E \Rightarrow X_{(R)}, f(X_E) \Rightarrow f_{(R)}$ 。

重复(2)~(4),直到单纯形中各顶点距离小于预先给定的精度为止。

动力学模型

在动力学研究中相当多的数学模型是由微分方程组所构成,模型同时描述了多个观察值随时间(自变量)的变化。我们进行模型拟合,即将机理模型的数学方程与实验数据拟合,该法虽与曲线拟合相似,但机理模型中的待定常数存在明确的物理意义。因此,所求参数远比单纯从实验数据回归得到的经验方程中无明确含义的常数重要得多。下面我们讨论动力学中常用的几类机理模型。

1 一、二级反应同时存在时的混合反应速率模型^[6-7]

$$-\frac{dc}{dt} = k_1(c - c_0)^2 + k_2(c - c_0)$$

其中 k_1, k_2 为一、二级反应常数, c_0 为反应起始浓度。求参数 k_1, k_2

2 Freeman&Carroll 动力学微分方程^[8]

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{A}{\beta} \cdot \exp(-E/RT) \cdot (1 - \alpha)^n = k_1 \exp(-k_2 t) (1 - \alpha)^n$$

式中 E —反应活化能; A —频率因子; β —脱水阶段实际脱失水的分数; R —气体常数; n —反应级数; α —分解率。求参数 k_1, k_2, n 。

3 表面反应过程控制生长的结晶模型^[9]

(1) 多核表面反应控制结晶生长模型(MA)

$$-\frac{dc}{dt} = k(c_0 - c)^{2/3}(c - c_\infty)^p$$

$p=1, 2, 3, 4$ 可得 MA-1, MA-2, MA-3 和 MA-4

(2) 单核表面反应控制结晶生长模型(MB)

$$\frac{dc}{dt} = k(c_0 - c)^{4/3}(c - c_\infty)^p$$

$p=1, 2, 3, 4$ 可得 MB-1, MB-2, MB-3 和 MB-4

式中 k 为结晶反应常数, c_0 为初始浓度, c 为结晶过程中溶液的溶质浓度, c_∞ 为热力学平衡浓度, 求参数 k, p 。

4 Stumm 方程^[10-11]

$$\text{溶解动力学方程: } \frac{dc}{dt} = kS(c_\infty - c)^n = K(c_\infty - c)^n$$

$$\text{结晶动力学方程: } -\frac{dc}{dt} = kS(c - c_\infty)^n = K(c - c_\infty)^n$$

式中 k 是速率常数, S 为表面积, c_∞ 是平衡浓度, c 为不同时间的溶质浓度, n 为反应级数。求参数 k, n 。考虑到其它效应的影响还可以用

$$\frac{dc}{dt} = K_1 + K_2(c_0 - c)^n$$

K_1 为其它效应补偿值, 为估算参数。

5 Johnson 结晶动力学方程^[12]

$$-\frac{dc}{dt} = k_1(c_0 - c)^{2/3}(c - k_2)^{k_3}$$

$(c_0 - c)^{2/3}$ 与晶体的表面积有关, 而 $(c - k_2)^{k_3}$ 则与晶体的溶解度有关, 考虑到多粒子共存情况,

可得结晶速率的另一方程:

$$-\frac{dc}{dt} = k_1(c_0^2 - c^2)^{2/3}(c - k_2)^{k_3}$$

求参数 k_1, k_2, k_3 , 为简化计算可令 k_3 分别为 1、2、3 和 4。

上述几种结晶动力学或溶解动力方程, 可归结为常微分方程的初值问题:^[14]

$$\frac{dc}{dt} = f(t, C(t), K), \quad C(0) = c_0$$

t —自变量, 为标量;

C — n 维状态变量的列向量;

dc/dt — n 维状态变量对自变量的变化率的列向量;

f — n 维已知模型函数形式的列向量;

K — p 维待求参数列向量。

因而其适合于用 Runge—Kutta 型公式进行求解。而对微分模型有关参数的估算是一个寻优问题。我们选参数估算的判别式(目标函数)为:

$$K \rightarrow K^* \sum_{i=1}^n (c_{i, \text{cal}} - c_{i, \text{exp}})^2$$

K 为待估参数向量, K^* 为最优参数值

寻优开始时都要假设初始 $K^{(0)}$, 而 f 的最小值是否能找到, 又常取决于初值 $K^{(0)}$ 的选取, 因此, 应尽可能使初值接近真值, 来保证计算的收敛性和收敛速度。动力学中参数 K 通常有明确的含义, 对具体问题有一定数量级范围, 可做选取 K 值的依据。

我们给定目标函数值的精度为 $\epsilon(10^{-7})$, 当目标函数值小于给定精度时, 输出参数估算值和计算结果。 $d = \frac{c_{ei} - c_{ei}}{c_{ei}} \times 100$ 为计算值与实验值的百分误差。

计算举例

1 氯柱硼镁石($2\text{MgCO}_3 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$)结晶动力学的研究^[9]

我们选用上述多核表面反应控制生长模型 MA 和单核表面反应控制生长模型 MB 来进行数据处理。氯柱硼镁石的结晶动力学曲线见图 2

将 $C_{\text{B}_2\text{O}(\text{OH})_6^{2-}} - t$ 曲线上接近直线下降的第一个点作为反应起始点进行数据处理, 以最终目标函数 $f = 10^{-4}$ 为模型取舍标准, 估算出 c_∞ (热力学平衡溶解度) 值必须小于最后一个实验点的 $C_{\text{B}_2\text{O}(\text{OH})_6^{2-}}$ 浓度, 相差不宜太大, 从而求得结晶动力学方程如下:

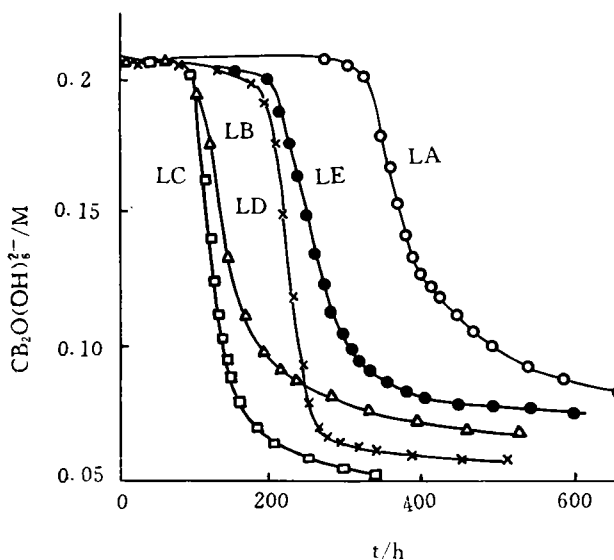


图 1 氯柱硼镁石 $C_{\text{B}_2\text{O}(\text{OH})_6^{2-}} - t$ 结晶动力学曲线
I — 不同温度 (LA, 20°C; LB, 30°C; LC, 40°C; LD, 50°C; LE, 60°C). II — 30°C, 不同 MgCl_2 浓度
(LB, 32% MgCl_2 ; LG, 28% MgCl_2 ; LF, 24% MgCl_2)

LA(20℃, 32%MgCl₂)

$$-dc/dt = 1.15(0.209 - c)^{\frac{2}{3}}(c - 0.0860)^2$$

LA(30℃, 32%MgCl₂)

$$-dc/dt = 1.55(0.210 - c)^{\frac{2}{3}}(c - 0.0736)^2$$

LA(30℃, 28%MgCl₂)

$$-dc/dt = 1.63(0.201 - c)^{\frac{2}{3}}(c - 0.0686)^2$$

LA(30℃, 24%MgCl₂)

$$-dc/dt = 1.72(0.199 - c)^{\frac{2}{3}}(c - 0.0701)^2$$

LA(40℃, 32%MgCl₂)

$$-dc/dt = 2.14(0.211 - c)^{\frac{2}{3}}(c - 0.0585)^2$$

LA(50℃, 32%MgCl₂)

$$-dc/dt = 20.20(0.207 - c)^{\frac{4}{3}}(c - 0.0673)^2$$

LA(60℃, 32%MgCl₂)

$$-dc/dt = 13.60(0.209 - c)^{\frac{4}{3}}(c - 0.0857)^2$$

按上述模型不同温度时的计算结果及其百分误差列于表 1 中。最大误差($d\%$)为 5%, 表明计算结果与实验结果吻合较好。可以认为, 结晶速率主要受控于表面反应。在 40℃ 以下, 主要受多核表面反应的控制, 而 50℃ 以上则主要受单核表面反应的控制。这正是高温下得到的晶体较低温下晶体小的原因^[4]。动力学方程中 $(c_0 - c)^{\frac{2}{3}}$ 或 $(c_0 - c)^{\frac{4}{3}}$ 项相当于晶体生长可以得到的表面积, $(c - c_\infty)$ 溶液的过饱和度是结晶反应的推动力。随着结晶过程的进行, 表面积增大, 过饱和度减小。晶体生长是一个自诱导过程。 $(c_0 - c)$ 是 t 时刻产物浓度(自催化浓度)。

2 氯碳酸镁盐(2MgO₃ · Mg(OH)₂ · MgCl₂ · 6H₂O)在水中 MgCl₂ 的溶解动力学研究^[13]

设氯碳酸镁盐溶解动力学机理模型符合 Stumm 方程, 即 $dc/dt = k(c_\infty - c)^n$, 用本文所述方法求解微分方程, 并进行参数优化。用 Cl⁻ 浓度来表示 MgCl₂ 的溶解, 在 386 微机上计算结果能很好地遵循 Stumm 方程。20℃ 时的溶解实验结果和计算结果列于表 2。20℃、30℃ 和 40℃ 时的动力学方程如下:

$$20^\circ\text{C} \quad \frac{dc}{dt} = 1.0162(0.01186 - c)^{1.7425}$$

$$30^\circ\text{C} \quad \frac{dc}{dt} = 1.0220(0.01069 - c)^{1.7669}$$

$$40^\circ\text{C} \quad \frac{dc}{dt} = 1.0740(0.006969 - c)^{1.560}$$

程序说明

程序中将模型设为函数参数, 使得调用更加方便, 在不改变程序的情况下, 改变调用参数即可选择相应的动力学模型。并以文件的形式输入初始数据, 这样在数据变动时我们只需改动数据文件, 而不用修改源程序, 从而避免了不必要的差错。输入文件包括模型序号、取样时间、待估参数初值、浓度测定值等数据。参数优化过程中, 在屏幕上随时提示进展情况。计算结果除显示外, 程序还将参数优化值和计算浓度等结果以文件的形式存储起来, 以备随时调用, 从

而避免了重复计算。

综上所述,我们可以利用单纯形优化参数的方法配合常微分方程组的 Runge—Kutta 数值解法,来求解动力学模型的微分方程,并进行多参数拟合,经过对多种物质的结晶和溶解转化机制和动力学行为研究,获得了其动力学参数和一些物化数据。大量的计算实践表明,单纯形优化法配合 Runge—Kutta 法进行动力学多参数的拟合是可靠的,希望该方法能对更多的化学工作者有所裨益。

表 1 在不同温度时从 $\text{MgO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{MgCl}_2-\text{H}_2\text{O}$ 浓盐溶液中析出
 $\text{MgO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ 结晶动力学实验结果

温 度 ($^{\circ}\text{C}$)	取样编号	时 间 (h)	实验结果	计算结果			
				MA—2		MB—2	
			$\text{B}_2\text{O}(\text{OH})_2^-$ (mol/dm ³)	$\text{B}_2\text{O}(\text{OH})_2^-$ (mol/dm ³)	$d(\%)$	$\text{B}_2\text{O}(\text{OH})_2^-$ (mol/dm ³)	$d(\%)$
20	LA-1	0	0.214				
	LA-2	324	0.209	0.209	0.00	0.209	0.00
	LA-3	372	0.160	0.164	2.02	0.167	3.89
	LA-4	420	0.132	0.132	0.00	0.130	-1.51
	LA-5	480	0.118	0.115	-2.98	0.113	-4.38
	LA-6	552	0.105	0.105	0.09	0.106	0.88
	LA-7	600	0.100	0.101	1.94	0.104	4.05
	LA-8	672	0.100	0.098	4.94	0.102	8.75
40	LC-1	0	0.215				
	LC-2	92	0.211	0.211	0.00	0.211	0.00
	LC-3	122	0.150	0.150	-0.46	0.159	5.89
	LC-4	134	0.122	0.123	0.56	0.119	-2.68
	LC-5	152	0.106	0.100	0.64	0.093	6.35
	LC-6	188	0.082	0.082	-0.15	0.081	-1.66
	LC-7	212	0.078	0.076	-2.13	0.078	-0.21
50	LD-1	0	0.214				
	LD-2	186	0.207	0.207	0.00	0.207	0.00
	LD-3	210	0.184	0.176	-4.73	0.187	1.64
	LD-4	246	0.102	0.110	5.10	0.104	-0.31
	LD-5	294	0.079	0.083	5.30	0.079	0.87
	LD-6	318	0.076	0.077	1.43	0.076	-0.08
	LD-7	390	0.073	0.069	-6.06	0.072	-1.95
60	LE-1	0	0.215				
	LE-2	192	0.209	0.209	0.00	0.209	0.00
	LE-3	240	0.173	0.168	-2.72	0.177	2.71
	LE-4	288	0.126	0.126	0.02	0.123	-2.24
	LE-5	324	0.107	0.111	3.43	0.107	-0.28
	LE-6	456	0.092	0.091	-0.97	0.093	0.96
	LE-7	552	0.090	0.086	-3.85	0.090	0.68

表 2 20℃时的溶解实验结果和计算结果

时间 (min)	C _{exp.} (mol/l)	C _{cal.} (mol/l)	d(%)
0	0.0	0	0
3	0.006466	0.006466	0
14	0.008095	0.007503	-7.313
22	0.008582	0.008059	-6.097
40	0.009263	0.008941	-3.471
63	0.009689	0.009646	-4.450
120	0.01013	0.01053	3.943
300	0.01070	0.01133	5.933
720	0.01119	0.01167	4.328
1440	0.01160	0.01178	1.577
2880	0.01160	0.01183	1.973
4320	0.01186	0.01184	-0.1557

参 考 文 献

- [1] 徐士良, FORTRAN 常用算法程序集, 清华大学出版社, 1992, 222—224, 345—351
- [2] [美] Robert W. Hornbeck, 刘元久等译, 数值方法, 中国铁路出版社, 1982, 158
- [3] 北京大学、吉林大学、南京大学计算数学教研室, 计算方法, 人民教育出版社, 294
- [4] 邓建中, 葛仁杰, 程正兴, 计算方法, 西安交通大学出版社, 1985, 271—278
- [5] 中国科学院数学研究所运筹室优选法小组, 优选法, 科学出版社, 1975, 64—66
- [6] 高世扬, 夏树屏, 李气新, 盐湖研究, 1987, 1: 28
- [7] 高世扬, 夏树屏, 李气新, 无机化学, 1988, 4(2): 66
- [8] 高世扬, 肖高懿, 顾宁中, 夏树屏, 无机化学学报, 1991, 7(1): 30
- [9] 高世扬, 陈学安, 夏树屏, 化学学报, 1990, 48: 1049—1056
- [10] 夏树屏, 刘志宏, 高世扬, 无机化学学报, 1993, 9(3): 279—285
- [11] 洪显兰, 钾光卤石溶解转化机理及动力学研究, 中国科学院盐湖研究所研究生论文, 46—49
- [12] 高世扬, 黄发清, 夏树屏, 盐湖研究, 1993, 1(1): 38—48
- [13] 夏树屏, 童义平, 高世扬, 无机化学学报, 1995, 11(1): 8—14
- [14] 江体乾, 化工数据处理, 化学工业出版社, 1984, 483—537

The Parameters Optimization of Dissolution and Crystal Kinetics

Liyong, XiaShuping, LiQingfeng and GaoShiyang
(*Qinghai Institute of Salt Lakes, Academia Sinica, Xining 810008*)

ABSTRACT

The parameters optimization of dissolution and crystal kinetics is of great importance to the study on transformation mechanisms and thermochemical actions.

In this paper, with the aid of the combination of the Runge — Kutta method and the simplex optimum method, we discussed some kinetics equations which can be solved by this method. A good method of parameters optimization of kinetics was given.

Keywords Parameters Dissolution and Crystal Kinetics.